

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

t #42/7/all

42/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011198188

WPI Acc No: 1997-176113/199716

**Compsn. for forming pattern of positive metal oxide thin film - contains metal alkoxide and cpd. generating etching assistant on light irradiation.**

Patent Assignee: MITSUBISHI MATERIALS CORP (MITV )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 9041159	A	19970210	JP 95196550	A	19950801	199716 B

Priority Applications (No Type Date): JP 95196550 A 19950801

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 9041159	A	4	C23F-001/00	

Abstract (Basic): JP 9041159 A

A compsn. contains metal alkoxide, and a cpd. generating an etching assistant by light irradiation. Also claimed is the formation comprising: (a) coating the compsn. on a substrate; (b) irradiating light at the coating film in accordance with a predetermined pattern; and (c) patterning the coating film by utilising a difference in solubility to a solvent between a light-irradiated portion evolved by a light reaction at the irradiated portion and a non-irradiated portion.

ADVANTAGE - The use of the compsn. and the method forms the good pattern of the thin film of the positive metal oxide by sol gel method.

Dwg.0/0

Derwent Class: E19; G06; L03; P81; U11

International Patent Class (Main): C23F-001/00

International Patent Class (Additional): C08L-085/00; C23F-004/04;

G02B-003/08; H01L-021/027

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-41159

(43) 公開日 平成9年(1997)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 1/00			C 2 3 F 1/00	A
C 0 8 L 85/00	L S A		C 0 8 L 85/00	L S A
C 2 3 F 4/04			C 2 3 F 4/04	
G 0 2 B 3/08			G 0 2 B 3/08	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-196550

(22) 出願日 平成7年(1995)8月1日

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(72) 発明者 曾山 信幸

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 内田 寛人

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(72) 発明者 米澤 政

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱

マテリアル株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 重野 剛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物及びポジ型金属酸化物薄膜パターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ゼルゲル法によりポジ型金属酸化物薄膜パターンを形成する。

【解決手段】 金属アルコキシドと光照射によりエッチング助剤を発生する化合物とを含有するポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物。この組成物を基板に塗布して光照射し、照射部の光分解反応による光照射部と非照射部との溶解度差を利用してパターンニングする。

【効果】 金属アルコキシドは、光照射により発生したエッチング助剤と反応して溶剤可溶性となる。光照射部では、金属アルコキシドが溶剤可溶性となり、非照射部では加水分解性の金属アルコキシドが空気中の水分で加水分解し、溶剤に対して不溶性の金属水酸化物が生成する。光照射後に溶剤で現像すると、光照射部のみが溶解除去され、非照射部が残ることにより、ポジ型金属酸化物薄膜パターンが形成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属アルコキシドと、光照射により、エッチング助剤を生成する化合物とを含有することを特徴とするポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物。

【請求項2】 請求項1の組成物において、エッチング助剤を生成する化合物が、光照射により、酸又はアルカリを生成するものであって、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ハロゲン含有ベンゼン誘導体、ハロゲン置換アルカン、ハロゲン置換シクロアルカン、ハロゲン含有S-トリアジン、イソシアヌレート誘導体、ニトロベンジルエステル、芳香族スルホン酸エステル、スルホニル化合物及び芳香族スルホンアミド類よりなる群から選ばれる1種又は2種以上であることを特徴とするポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物。

【請求項3】 請求項1又は2のポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物を基板に塗布した後、得られた塗膜に所定のパターンに従って光照射し、照射部の光反応により生起する光照射部と非照射部との溶剤に対する溶解度差を利用して該塗膜をパターンニングすることを特徴とするポジ型金属酸化物薄膜パターンの形成方法。

【請求項4】 請求項3の方法において、光照射後に、塗膜を高温雰囲気中にさらして照射部の安定化を促進させることを特徴とするポジ型金属酸化物薄膜パターンの形成方法。

【請求項5】 請求項3又は4の方法において、光照射後に、塗膜を高温の雰囲気中にさらして非照射部の加水分解を促進させることを特徴とするポジ型金属酸化物薄膜パターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属アルコキシドを含有する、ゾルゲル法によるポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物及びポジ型金属酸化物薄膜パターンの形成方法に係り、特に、光照射によりエッチング助剤を生成する化合物の使用により、光照射部での可溶性を高め、光照射部を有機溶媒により容易に除去可能としたポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物及びこの組成物を用いたポジ型金属酸化物薄膜パターンの形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】金属酸化物薄膜は、その電気的、光学的性質により、キャパシター膜、光導波路、光学素子等として、各種デバイスに使われている。金属酸化物薄膜をデバイスに使用する場合、一般に所定の回路を形成するように金属酸化物薄膜のパターン形成が必要となる。

【0003】従来、金属酸化物薄膜パターンは、CVD法又はスパッタリング法により基板上に金属酸化物の薄膜を形成した後、レジストを用いるウェットエッチング、或いは、RIE等のドライエッチングを行って、パターンニングすることにより形成されている。

【0004】また、ゾルゲル法による金属酸化物薄膜パターンの形成方法、即ち、金属のメトキシド、エトキシド、イソプロポキシド等の一般的なアルコキシド、或いは、更に必要に応じて安定化のための添加剤等を加えて部分置換を行った金属アルコキシドを含む溶液を基板に塗布して形成したゲル膜に、紫外線を照射して反応させ、エッチングを行ってパターンを作製する方法も知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】ウェットエッチング又はドライエッチングによるパターンニングは、工程が多く、コスト的に高くつくという欠点がある。

【0006】一方、ゾルゲル法によれば、相当に良好な金属酸化物薄膜パターンを簡便に形成することができるが、従来のゾルゲル法による方法は、光の非照射部をエッチング除去し、光照射部を残す、所謂ネガ型の成膜方法であって、光照射部をエッチング除去し、非照射部を残すポジ型の成膜を行うことは不可能であった。

【0007】本発明は上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、ゾルゲル法によりポジ型金属酸化物薄膜パターンを形成することができるポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物及びポジ型金属酸化物薄膜パターンの形成方法を提供する。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明のポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物は、金属アルコキシドと、光照射により、エッチング助剤を生成する化合物とを含有することを特徴とする。

【0009】本発明のポジ型金属酸化物薄膜パターンの形成方法は、本発明のポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物を基板に塗布した後、得られた塗膜に所定のパターンに従って光照射し、照射部の光反応により生起する光照射部と非照射部との溶剤に対する溶解度差を利用して該塗膜をパターンニングすることを特徴とする。

【0010】本発明においては、金属アルコキシドは、光照射によりエッチング助剤を生成する化合物から発生したエッチング助剤と反応して溶剤可溶性の化合物となる。従って、本発明のポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物を基板に塗布して所定のパターンに従って光照射すると、光照射部では、金属アルコキシドがエッチング助剤により溶剤可溶性となり、非照射部では空気中の水分に対して不安定な金属アルコキシドが加水分解し、溶剤に対して不溶性の金属水酸化物が生成する。従って、光照射後に溶剤で現像すると、光照射部のみが溶解除去され、非照射部が残ることにより、ポジ型金属酸化物薄膜パターンが形成される。

【0011】本発明のポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物において、エッチング助剤を生成する化合物としては、光照射により、酸又はアルカリを生成するものであって、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ハロゲ

ン含有ベンゼン誘導体、ハロゲン置換アルカン、ハロゲン置換シクロアルカン、ハロゲン含有S-トリアジン、イソシアヌレート誘導体、ニトロベンジルエステル、芳香族スルホン酸エステル、スルホニル化合物及び芳香族スルホンアミド類よりなる群から選ばれる1種又は2種以上が好適である。

【0012】また、本発明のポジ型金属酸化物薄膜パターン形成方法においては、光照射後に、塗膜を高温雰囲気中にさらして照射部の安定化を促進させる工程、及び/又は、塗膜を高温の雰囲気中にさらして非照射部の加水分解を促進させる工程を経るのが好ましい。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明において、ポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物中に金属アルコキシドと共に含有させるエッチング助剤を生成する化合物としては、光照射により金属アルコキシドと反応して溶剤可溶性の化合物とすることができるエッチング助剤を発生するものであれば良く、特に制限はないが、具体的には酸又はアルカリをエッチング助剤として発生するものが好ましい。

【0015】エッチング助剤を生成する化合物（以下「エッチング助剤発生剤」と称する場合がある。）としては、具体的には、次のようなものが挙げられる。

【0016】ヨードニウム塩：エッチング助剤としてトリフルオロメタンスルホン酸を発生するジフェニルヨードニウム・トリフルオロメタンスルホン酸、エッチング助剤としてトリフルオロ酢酸を発生するジフェニルヨードニウム・トリフルオロ酢酸。

【0017】スルホニウム塩：エッチング助剤としてメタンスルホン酸を発生する1, 2, 3-トリ（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン。

【0018】ハロゲン含有ベンゼン誘導体：エッチング助剤としてp-フルオロベンゼンスルホン酸を発生するp-フルオロベンゼンスルホン酸-o-ニトロベンジルエステル、エッチング助剤としてo-フルオロベンゼンスルホン酸を発生するエッチング助剤、エッチング助剤としてp-フルオロベンゼンスルホン酸を発生するビス（p-フルオロベンゼン）スルホニルジアゾメタン。

【0019】ハロゲン置換アルカン：エッチング助剤としてトリフルオロメタンスルホン酸を発生するビストリフルオロスルホニルジアゾメタン、エッチング助剤としてトリフルオロ酢酸を発生するエッチング助剤。

【0020】ハロゲン置換シクロアルカン：エッチング助剤としてp-フルオロシクロヘキシルカルボン酸を発生するp-フルオロシクロヘキシルカルボン酸-o-ニトロベンジルエステル。

【0021】ジアゾナフトキノン：エッチング助剤として酸を発生するジアゾナフトキノン類。

【0022】イソシアヌレート誘導体：エッチング助剤として酸を発生するハロゲン化イソシアヌレート類。

【0023】ニトロベンジルエステル：エッチング助剤としてトリフルオロ酢酸を発生するo-ニトロベンジル・トリフルオロ酢酸エステル。

【0024】芳香族スルホン酸エステル：エッチング助剤としてトリフルオロスルホン酸を発生するベンゼンボリスルホン酸エステル類。

【0025】スルホニル化合物：エッチング助剤として酸を発生する2-フェニルスルホンアセトフェノン、エッチング助剤として酸を発生するビスアリールスルホニルジアゾメタン。

【0026】芳香族スルホンアミド類：エッチング助剤として酸を発生するp-トルエンスルホンアミド類。

【0027】この他、酸を発生するカルバメート類も使用し得る。

【0028】これらの化合物は1種を単独で用いても、2種以上を併用しても良い。

【0029】本発明のポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物におけるこれらエッチング助剤発生剤の含有割合（2種以上用いる場合はその合計の含有割合）は、金属アルコキシドの酸化物換算含有量（金属アルコキシドとして2種以上のものを組成物中に含有する場合はその合計含有量）の0.3～4重量倍とするのが好ましい。この割合が上記範囲よりも少ないと、エッチング助剤による十分な溶剤可溶性効果が得られず、従って、良好なパターンニングを行うことができない。逆に、上記範囲より多くしても、効果に差異はなく、溶液に対する溶解度、熱処理後の膜中残留有機物の問題等が生じて好ましくない。

【0030】本発明において、金属アルコキシドは金属酸化物の原料となるものであり、従って、形成する金属酸化物の金属のエトキシド、プロポキシド、イソプロポキシド、ブトキシド、イソブトキシドなどの低級アルコキシドが好適である。

【0031】本発明のポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物は、金属酸化物原料として、このような金属アルコキシドの他、金属アセチルアセトナート錯体や金属カルボン酸塩を含有していても良い。この場合、金属カルボン酸塩としては、酢酸塩、プロピオン酸塩などの低級脂肪酸塩が好ましいが、これに限定されるものではない。

【0032】これら金属酸化物原料の組み合わせや、使用割合には特に制限はなく、目的とする金属酸化物薄膜に対応した金属酸化物原料を選択すれば良い。

【0033】本発明の組成物及び方法は、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT）、ランタン含有チタン酸ジルコン酸鉛（PLZT）、チタン酸ストロンチウム（STO）、チタン酸バリウム（BTO）、チタン酸バリウムストロンチウム（BSTO）、チタン酸ビスマス（ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ）、酸化タンタル（ $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ）、二酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）、酸化鉛（ $\text{PbO}$ ）、二酸化ジルコニウム

( $ZrO_2$ )、アルミナ( $Al_2O_3$ )、二酸化スズ( $SnO_2$ )、二酸化ルテニウム( $RuO_2$ )などの金属酸化物(複合金属酸化物と単金属酸化物の両者を含む)の薄膜パターンの形成に好適に利用することができる。当然ながら、これらの金属酸化物の薄膜を形成するには、これら金属酸化物の金属のアルコキシドを含む金属酸化物原料を用いる。

【0034】本発明のポジ型金属酸化物薄膜パターン形成用組成物は、金属アルコキシドを含む金属酸化物原料を適当な有機溶媒(例、エタノール、イソプロパノール、2-メトキシエタノールなどのアルコール類; 酢酸、プロピオン酸などの低級脂肪族カルボン酸類; 酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル類など)に溶解した後、得られた溶液に所定量のエッチング助剤発生剤を添加することにより調製できる。なお、目的物が複合酸化物薄膜パターンである場合には、2種以上の金属酸化物原料を、目的物における各金属の存在比に一致した割合で使用する。

【0035】組成物中の金属酸化物原料の濃度は1~20重量%の範囲内が好ましい。

【0036】この組成物の基板への塗布は、均一な膜厚の塗膜が形成される塗布法であれば特に制限されないが、工業的にはスピコート法が採用されることが多い。必要であれば、塗膜がゲル化した後、塗布操作を繰り返して所望の塗膜厚みを得ることもできる。形成する金属酸化物薄膜の膜厚は、1回の塗布操作当たり一般的に300~1000Åの範囲内が好ましい。

【0037】得られた塗膜は、短時間の放置で流動性を失い、露光が可能となる。放置時間は、画像形成のための光照射が可能な程度に塗膜が乾く(流動性を喪失する)ように決めればよく、通常は数秒~数分の範囲内でのよい。

【0038】次いで、所望パターンに対応する画像を形成するために光を照射して画像形成露光を行う。照射する光としては、紫外線が一般的である。紫外線源は、例えば、超高压水銀灯、低压水銀灯、エキシマレーザー等でよい。画像形成露光は、常法により、マスクを通して光を照射するか、或いは光源がレーザーの場合にはパターン化されたレーザー光を照射する直描法によって行うことができる。照射エネルギー量は特に制限されず、膜厚や金属酸化物原料の種類によっても変動するが、通常は0.1~10J/cm<sup>2</sup>程度とされる。

【0039】この光の照射により、照射部では金属アルコキシドは、エッチング助剤発生剤から発生したエッチング助剤と反応して溶剤可溶性となり、一方、非照射部では、エッチング助剤は発生しないため、金属アルコキシドは加水分解性を有する。

【0040】このため、塗膜の非照射部では、空気中の水分で金属アルコキシドが加水分解して溶剤に対して不溶性の金属水酸化物を生成する。一方、照射部では、金

属アルコキシドとエッチング助剤との反応で溶剤溶解性の化合物が生成する。

【0041】なお、本発明においては、光照射後に、塗膜を高温雰囲気中にさらして照射部の安定化を促進させる工程、及び/又は、塗膜を高温の雰囲気中にさらして非照射部の加水分解を促進させる工程を経るのが好ましい。特に、40~160℃の高温条件下で1~15分程度保持した後、常温(15~25℃)で湿度60~95%の高温条件下で1~15分程度保持するのが好ましい。

【0042】その後、適当な溶剤を用いて現像することにより、光照射部の塗膜を除去すると、非照射部からなるポジ型のパターンが基板上に形成される。現像剤として用いる溶剤は、光照射部の金属アルコキシドとエッチング助剤との反応生成物を溶解でき、非照射部の金属水酸化物(又は、高温処理で生成した金属酸化物)に対する溶解性の小さい溶剤であれば良く、一般的には、水又はアルコール類を使用することが好ましい。適当なアルコールとしては、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノールなどのアルコキシアルコールがある。これでは溶解力が高すぎ、非照射部の溶解が起こり得る場合には、上記アルコールにエチルアルコール、イソプロピルアルコール(IPA)などのアルキルアルコールを添加することにより、溶解力を調整することができる。

【0043】現像は、例えば、常温の溶剤に塗布膜サンプルを10秒~10分間程度浸漬することにより実施できる。現像条件は、光照射部が完全に除去され、非照射部は実質的に除去されないように設定する。従って、現像条件は、光の照射量、その後の高温、高温処理の有無、現像に用いる溶剤の種類に応じて変動する。

【0044】現像後、すなわち現像液から塗膜サンプルを引き上げた後、塗膜に付着した現像液による残膜部の溶解を防ぎ、現像を完全に停止するために、必要に応じては、リンス液に浸漬し、現像液を洗い流す操作を行っても良い。リンス液としては、膜の溶解力が弱く、現像液と容易に混じるものが良く、一般的には低級アルコール類を使用することが好ましい。適当なアルコールとしてはエチルアルコール、イソプロピルアルコールがある。

【0045】こうして非照射部が残留したポジ型の塗膜パターンが基板上に形成される。その後、基板を熱処理して塗膜中の金属化合物を完全に金属酸化物に変換させると、所望組成の金属酸化物からなる薄膜パターンが得られる。この熱処理は、通常は大気雰囲気中200~800℃で1秒~2時間の焼成により行うことが好ましい。

【0046】必要であれば、こうして形成された金属酸化物薄膜パターンの上に、同じ方法で異種又は同種の金属酸化物薄膜パターンを重ねて形成してもよい。

【0047】このような方法によれば、DRAM、不揮発性強誘電体薄膜メモリー、バイポーラメモリー、Ga

ASIC等の半導体メモリー、液晶素子、コンデンサアレイ等の電子部品や、光導波路、薄膜型光アイソレータ、フレネルレンズ等の光学部品を容易に製造することができる。

【0048】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

【0049】実施例1～4、比較例1

2-メトキシエタノール75gに酢酸鉛三水合物11.65gを加えて加熱溶解し、共沸混合物として脱水して無水酢酸鉛溶液を得た。これにジルコニウムテトラノルマルブトキシド6.12g及びチタニウムテトライソプロポキシド4.19gを加え、重量調整のため2-メトキシエタノールで全量を100gとし、10重量%の $PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O_3$  (PZT) 溶液を得、この溶液

に表1に示すエッチング助剤発生剤を各々10重量%加え(ただし、比較例1ではエッチング助剤発生剤無添加)、PZT薄膜パターン形成用組成物とした。

【0050】得られた組成物を、各々、シリコン基板上にスピンコート法により膜厚500Åとなるように塗布した後、塗膜にフォトマスクを通して表1に示すエネルギー量の紫外線を照射し、その後、80℃で10分間保持した後、室温(25℃)、湿度70%の恒温恒湿室に10分間放置した。次いで、2-メトキシエタノールとイソプロピルアルコールの1:2(体積比)混合溶媒中に10秒浸漬して現像し、結果を表1に示した。なお、表1及び後掲の表2～6において、○は良好なポジ型パターンが得られたことを示し、×は全面残膜を示す。

【0051】

【表1】

例		エッチング助剤発生剤	エッチング助剤発生剤の	照射エネルギー (J/cm <sup>2</sup> )			
			発生するエッチング助剤	0.1	0.2	0.5	1.0
実施例	1	2-ニトロベンジル・トリフルオロ酢酸エステル NO <sub>2</sub> ・C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ・CH <sub>2</sub> ・OCOCF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> ・COOH	○	○	○	○
	2	ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I <sup>+</sup> ・CF <sub>3</sub> ・SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> ・SO <sub>3</sub> ・H	○	○	○	○
	3	1, 2, 3-トリ(メタンスルホンイルオキシ)ベンゼン C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ・SO <sub>3</sub> ・H	○	○	○	○
	4	2-フェニルスルホンイルアセトフェノン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ・SO <sub>2</sub> ・CH <sub>2</sub> ・COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ・SO <sub>3</sub> ・H	○	○	○	○
比較例 1		なし		×	×	×	×

【0052】実施例5～8、比較例2

オクチル酸バリウムと酢酸イソアミルから調製した5重量% Ba溶液32.96g、オクチル酸ストロンチウムと酢酸イソアミルから調製した5重量% Sr溶液21.03g及びチタニウムテトライソプロポキシド6.82gを混合し、酢酸イソアミルで全量を100gとして5重量%の $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  (BST) 溶液を得、この溶液に表2に示すエッチング助剤発生剤を各々

10重量%加え(ただし、比較例2ではエッチング助剤発生剤無添加)、BST薄膜パターン形成用組成物とした。

【0053】得られた組成物を用いて、実施例1と同様に露光、高温、高温保持、現像を行い、結果を表2に示した。

【0054】

【表2】

例	エッチング助剤発生剤	エッチング助剤発生剤から発生するエッチング助剤	照射エネルギー (J/cm <sup>2</sup> )			
			0.1	0.2	0.5	1.0
実施例	5 2-ニトロベンジル・トリフルオロ酢酸エステル NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OCOCF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	○	○	○	○
	6 ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I <sup>+</sup> CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	○	○	○	○
	7 1, 2, 3-トリ (メタンスルホンルオキシ) ベンゼン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	○	○	○	○
	8 2-フェニルスルホンルアセトフェノン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	○	○	○	○
比較例 2	なし		×	×	×	×

## 【0055】実施例9～12、比較例3

オクチル酸ストロンチウムと酢酸イソアミルから調製した5重量% Sr溶液8.68g、オクチル酸ビスマスと酢酸イソアミルから調製した5重量% Bi溶液41.21g及びタンタルペンタエトキシド4.02gを混合し、酢酸イソアミルと2-メトキシエタノールの1:1(体積比)混合溶媒で全量を100gとし、5重量%のSrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>溶液を得、この溶液を表3に示す

エッチング助剤発生剤を各々10重量%加え(ただし、比較例3ではエッチング助剤発生剤無添加)、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>薄膜パターン形成用組成物とした。

【0056】得られた組成物を用いて、実施例1と同様にして露光、高温、高温保持、現像を行い、結果を表3に示した。

【0057】

【表3】

例	エッチング助剤発生剤	エッチング助剤発生剤から発生するエッチング助剤	照射エネルギー (J/cm <sup>2</sup> )			
			0.1	0.2	0.5	1.0
実施例	9 2-ニトロベンジル・トリフルオロ酢酸エステル NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OCOCF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> COOH	○	○	○	○
	10 ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I <sup>+</sup> CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	○	○	○	○
	11 1, 2, 3-トリ (メタンスルホンルオキシ) ベンゼン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	○	○	○	○
	12 2-フェニルスルホンルアセトフェノン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	○	○	○	○
比較例 3	なし		×	×	×	×

## 【0058】実施例13～16、比較例4

リチウムエトキシド1.76g、ニオブペンタエトキシド10.76g及び2-メトキシエタノール87.48gを混合し、5重量%のLiNbO<sub>3</sub>溶液を得、この溶液を表4に示すエッチング助剤発生剤を各々10重量%加え(ただし、比較例4ではエッチング助剤発生剤無添

加)、LiNbO<sub>3</sub>薄膜パターン形成用組成物とした。

【0059】得られた組成物を用いて、実施例1と同様にして露光、高温、高温保持、現像を行い、結果を表4に示した。

【0060】

【表4】



例		エッチング助剤発生剤	177nm 助剤発生剤め	照射エネルギー (J/cm <sup>2</sup> )			
			発生する177nm 助剤	0.1	0.2	0.5	1.0
実施例	13	2-ニトロベンジル・トリフルオロ酢酸エステル NO <sub>2</sub> ・C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ・CH <sub>2</sub> ・OCOCF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> ・CO <sub>2</sub> ・H	○	○	○	○
	14	ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I <sup>+</sup> ・CF <sub>3</sub> ・SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> ・SO <sub>3</sub> ・H	○	○	○	○
	15	1, 2, 3-トリ (メタンスルホンルオキシ) ベンゼン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ・(OSO <sub>2</sub> ・CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ・SO <sub>3</sub> ・H	○	○	○	○
	16	2-フェニルスルホンルアセトフェノン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ・SO <sub>2</sub> ・CH <sub>3</sub> ・COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ・SO <sub>3</sub> ・H	○	○	○	○
比較例 4		なし		×	×	×	×

【0061】実施例17～20、比較例5  
 オクチル酸ビスマスと酢酸イソアミルから調製した5重量% Bi 溶液7 l、26 gとチタニウムテトライソプロポキシド3.65 gとを混合し、酢酸イソアミルと2-メトキシエタノールの1:1 (体積比) 混合溶液で全量を100 gとし、5重量%のBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>溶液を得、この溶液に表5に示すエッチング助剤発生剤を各々10重量%加えた (ただし、比較例5ではエッチング助剤

発生剤無添加)、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>薄膜パターン形成用組成物とした。

【0062】得られた組成物を用いて、実施例1と同様にして露光、高温、高湿保持、現像を行い、結果を表5に示した。

【0063】

【表5】

例		エッチング助剤発生剤	イオン助剤発生剤から発生するイオン助剤	照射エネルギー (J/cm <sup>2</sup> )			
				0.1	0.2	0.5	1.0
実施例	17	2-ニトロベンジル・トリフルオロ酢酸エステル NO <sub>2</sub> ・C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ・CH <sub>2</sub> ・OCOCF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> ・COOH	○	○	○	○
	18	ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I <sup>+</sup> ・CF <sub>3</sub> ・SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> ・SO <sub>3</sub> ・H	○	○	○	○
	19	1, 2, 3-トリ (メタンスルホンルオキシ) ベンゼン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ・(OSO <sub>2</sub> ・CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ・SO <sub>3</sub> ・H	○	○	○	○
	20	2-フェニルスルホンルアセトフェノン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ・SO <sub>2</sub> ・CH <sub>3</sub> ・COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ・SO <sub>3</sub> ・H	○	○	○	○
比較例 5		なし		×	×	×	×

【0064】実施例21～24、比較例6  
 テトラターシャリーブトキシ錫Sn (O-t-Bu)<sub>4</sub> 12.28 gとトリブトキシアニチモンSb (OBu)<sub>3</sub> 1.05 gを2-メトキシエタノール86.67 gに溶解し、5重量%ATO溶液を得た。この溶液に表6に示すエッチング助剤発生剤を各々10重量%加えた (ただし、比較例6ではエッチング助剤発生剤無添加)、AT

O薄膜パターン形成用組成物とした。

【0065】得られた組成物を用いて、実施例1と同様にして露光、高温、高湿保持、現像を行い、結果を表6に示した。

【0066】

【表6】

例	エッチング助剤発生剤	エッチング助剤発生剤から発生するエッチング助剤	照射エネルギー (J/cm <sup>2</sup> )			
			0.1	0.2	0.5	1.0
実施例	21 2-ニトロベンジル・トリフルオロ酢酸エステル NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OCOCF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	○	○	○	○
	22 ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I <sup>+</sup> CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	○	○	○	○
	23 1, 2, 3-トリ (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	○	○	○	○
	24 2-フェニルスルホニルアセトフェノン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	○	○	○	○
比較例 6	なし		×	×	×	×

## 【0067】実施例25～28、比較例7

トリス-*tert*-ブトキシビスマスと酢酸イソアミルから調製した5重量% Bi 溶液71.26gとチタニウムテトライソプロポキシド3.65gとを混合し、酢酸イソアミルと2-メトキシエタノールの1:1 (体積比) 混合溶液で全量を100gとし、5重量%のBi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>溶液を得、この溶液に表7に示すエッチング助剤発生剤を各々10重量%加え (ただし、比較例7ではエッ

チング助剤発生剤無添加)、Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>薄膜パターン形成用組成物とした。

【0068】得られた組成物を用いて、実施例1と同様にして露光、高温、高温保持、現像を行い、結果を表7に示した。

【0069】

【表7】

実

例	エッチング助剤発生剤	エッチング助剤発生剤から発生するエッチング助剤	照射エネルギー (J/cm <sup>2</sup> )			
			0.1	0.2	0.5	1.0
実施例	25 2-ニトロベンジル・トリフルオロ酢酸エステル NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OCOCF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	○	○	○	○
	26 ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I <sup>+</sup> CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	○	○	○	○
	27 1, 2, 3-トリ (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	○	○	○	○
	28 2-フェニルスルホニルアセトフェノン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>3</sub> H	○	○	○	○
比較例 7	なし		×	×	×	×

## 【0070】施例29～32、比較例8

ストロンチウムブトキシドと酢酸イソアミルから調製した5重量% Sr 溶液8.68g、トリス-*tert*-ブトキシビスマスと酢酸イソアミルから調製した5重量% Bi 溶液41.21g及びタンタルペンタエトキシド4.02gを混合し、酢酸イソアミルと2-メトキシエタノールの1:1 (体積比) 混合溶媒で全量を100gとし、5重量%のSrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>溶液を得、この溶液に表8に示すエッチング助剤発生剤を各々10重量%加え

(ただし、比較例8ではエッチング助剤発生剤無添加)、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>薄膜パターン形成用組成物とした。

【0071】得られた組成物を用いて、実施例1と同様にして露光、高温、高温保持、現像を行い、結果を表8に示した。

【0072】

【表8】

例	エッチング助剤発生剤	エッチング助剤発生剤から発生するエッチング助剤	照射エネルギー (J/cm <sup>2</sup> )			
			0.1	0.2	0.5	1.0
実施例	29 2-ニトロベンジル・トリフルオロ酢酸エステル NO <sub>2</sub> ・C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ・CH <sub>2</sub> ・OCOCF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub> ・CO <sub>2</sub> ・H	○	○	○	○
	30 ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホン酸 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> I <sup>+</sup> ・CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CF <sub>3</sub> ・SO <sub>3</sub> ・H	○	○	○	○
	31 1, 2, 3-トリ (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> ・SO <sub>3</sub> ・H	○	○	○	○
	32 2-フェニルスルホニルアセトフェノン C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ・SO <sub>2</sub> ・CH <sub>3</sub> ・COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ・SO <sub>3</sub> ・H	○	○	○	○
比較例 8	なし		×	×	×	×

【0073】表1～表8より、エッチング助剤発生剤の添加により、ゾルゲル法によるポジ型の成膜が可能となることが明らかである。

【0074】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明のポジ型金属

酸化物薄膜パターン形成用組成物及びポジ型金属酸化物薄膜パターンの形成方法によれば、ゾルゲル法により良好なポジ型金属酸化物薄膜パターンを形成することが可能とされる。

フロントページの続き

(72)発明者 小木 勝実

埼玉県大宮市北袋町1丁目297番地 三菱  
マテリアル株式会社総合研究所内